



AUSLEGESCHRIFT

1175 666

Internat. Kl.: C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 22

Nummer: 1 175 666
 Aktenzeichen: F 19794 IV b / 12 o
Anmeldetag: 14. März 1956
Auslegetag: 13. August 1964

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung eines in einem inerten Lösungsmittel gelösten Amins oder eines in diesem Lösungsmittel suspendierten, leicht zersetzbaren Salzes dieses Amins, mit 5 in einem inerten Lösungsmittel gelöstem Phosgen.

Dieses Verfahren wurde bisher im allgemeinen nach dem folgenden zweistufigen Reaktionsschema durchgeführt: In reines Phosgen oder in eine Lösung desselben führt man das Amin in freier Form oder 10 in Form von leicht zersetzbaren Salzen entweder gelöst oder als Suspension in der Kälte ein; dabei bildet sich in dieser ersten Stufe, der sogenannten Kaltphosgenierung, ein Komplex, der im allgemeinen in diesem Medium unlöslich ist (der Komplex besteht 15 im wesentlichen aus Carbamidsäurechlorid, das mit dem verbleibenden Amin nur geringfügig reagiert, sowie aus Aminhydrochlorid, das durch Anlagerung von 20 in dieser Stufe gebildetem Chlorwasserstoff an das verbleibende Amin entsteht). Diesen Komplex 25 zersetzt man in der zweiten Stufe, der sogenannten Heißphosgenierung, durch Erhitzen (wobei aus dem Carbamidsäurechlorid Isocyanat gebildet wird) und Einführen von gasförmigem Frischphosgen (wobei aus dem Aminhydrochlorid teilweise ebenfalls Iso- 30 cyanat entsteht); durch Entgasen bei erhöhter Temperatur (100 bis 180°C) erhält man so das in dem verwendeten Lösungsmittel gelöste Isocyanat, im allgemeinen mit einer Ausbeute von 70 bis 85%.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, in gleicher 35 Weise im Autoklav zu arbeiten, und zwar einerseits zur Erhöhung der Ausbeute und andererseits zur Verringerung der Dauer der Reaktion, die unter Druck bei besseren Bedingungen verläuft.

Ferner wurde zur Herstellung von Isocyanat nach 40 diesem Verfahren bereits vorgeschlagen, Aminlösung und Phosgenlösung voneinander getrennt in ein inertes Lösungsmittel einzuspritzen, das sich im Kreislauf in einem geschlossenen System bewegt, und zwar unter wirbelnder Zirkulation und unter einem 45 geringen Druck. Die Flüssigkeit gelangt dann in ein Entspannungsgefäß, wo Chlorwasserstoffsäure und das Phosgen freigesetzt werden, und wird dann von einer Pumpe zwecks Rückführung in den Kreislauf aufgenommen. Nach Erreichen einer ausreichenden 50 Isocyanatkonzentration, die jedoch unter 15% liegt, wird ein aliquoter Teil der Flüssigkeit in ein Entspannungsgefäß zwecks Abtrennung des Isocyanats geleitet. Um eine vollständige Zersetzung des Phosgens und die erforderliche Durchwirbelung zu erzielen, sind die im Reaktionsgemisch dieses Verfahrens angewendeten Konzentrationen von Amin bzw.

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Isocyanaten

Anmelder:

Société Toulousaine de Produits Chimiques
 »Tolochimie« Société anonyme, Paris

Vertreter:

Dipl.-Ing. C. Wallach, Patentanwalt,
 München 2, Kaufingerstr. 8

Als Erfinder benannt:

Jean Vaganay,
 Aimé Brulat,
 Gaston Bouillet,
 Jacques Boileau,
 Sorgues,
 Vaucluse,
 Simone Wevert, Paris (Frankreich)

Beanspruchte Priorität:

Frankreich vom 17. März 1955 (687 779),
 vom 25. Februar 1956 (56 722)

2

Phosgen sehr niedrig, etwa in der Größenordnung von 0,03 bis 0,05%. Es wird daher eine sehr lange Zeit benötigt, um ausreichende Isocyanatkonzentrationen zu erreichen. Die Rückführung der das Isocyanat enthaltene Lösung bietet andererseits verschiedene Unannehmlichkeiten; man muß einen sehr großen, etwa 75 bis 110% der Theorie betragenden Überschuß von Phosgen verwenden, um zu verhindern, daß das eingeführte Amin vornehmlich mit dem in dem Medium vorhandenen Isocyanat reagiert, und man kann dabei eine Konzentration von 15% Isocyanat nicht überschreiten.

Ferner ist auch bereits vorgeschlagen worden, Isocyanat nach dem eingangs erwähnten Reaktionsschema in der Weise herzustellen, daß man ein Gemisch aus Amin, Phosgen und einem inertem Lösungsmittel in ununterbrochenem Strom durch einen beheizten senkrechten oder schrägen Turm schickt. Dieses Verfahren wird in drei Stufen durchgeführt: Mischen der Gesamtmenge von Amin und inertem Lösungsmittel mit einem Teil des Phosgens; Durchleiten durch einen ersten Turm und anschlie-

Bend, nach weiterem Zusatz von Phosgen, durch einen zweiten Turm bei höherer Temperatur als im ersten Turm.

Die gebildete Chlorwasserstoffsäure und das überschüssige Phosgen werden zusammen mit dem mitgerissenen Lösungsmittel am Kopfende jedes Turmes aufgefangen und kondensiert. Der Druck innerhalb dieses Systems übersteigt nicht den der Flüssigkeitssäule entsprechenden hydrostatischen Druck.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgegenüber ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung eines in einem inerten Lösungsmittel gelösten Amins oder eines in diesem Lösungsmittel suspendierten, leicht zersetzbaren Salzes dieses Amins, mit in einem inerten Lösungsmittel gelöstem Phosgen, bei erhöhtem Druck in einem Reaktionsrohr, welches auf einer von der Eintrittsöffnung der Ausgangsmaterialien bis zur Austrittsöffnung der Reaktionsprodukte ansteigenden Temperatur gehalten wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Ausgangsstoffe unmittelbar nach ihrer Vermischung bei einem über 3 Atmosphären, vorzugsweise über 15 Atmosphären liegenden Druck in das Reaktionsrohr eingeführt werden, an dessen Ende die ganze Flüssigkeitsphase über ein Entspannungsventil zur Gewinnung der Isocyanate abgezogen wird.

Das Phosgen kann dabei in einer der theoretischen entsprechenden oder in höherer Menge verwendet werden, vorzugsweise jedoch in einem 50% der theoretischen Menge nicht übersteigenden Überschub.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß das überschüssige Phosgen, soweit es unter dem am Ende der Reaktionszone herrschenden überatmosphärischen Druck freigesetzt wird, durch Abkühlen verflüssigt und gegebenenfalls in den Prozeß zurückgeführt wird, während der im Verfahren gebildete Chlorwasserstoff über ein Entspannungsventil entfernt wird.

Im Vergleich zu den Verfahren nach den älteren Vorschlägen ergibt sich durch die Erfindung eine Reihe bedeutsamer Vorteile.

Gegenüber dem erwähnten Kreislaufverfahren: Reaktion von Amin und Phosgen in einer einzigen Phase ohne Rückführung von Isocyanatlösungen; keine Begrenzung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer, die etwa 25% betragen kann, und demzufolge ein Anfallen von sehr viel konzentrierteren Isocyanatlösungen, für die ein fühlbar verminderter Verdampfungsaufwand benötigt wird; viel höhere Produktion pro Volumeneinheit der Apparatur.

Gegenüber dem erwähnten Verfahren mit beheizten Reaktionstürmen bzw. -rohren bietet das erfundungsgemäße Verfahren unter anderem den Vorteil, daß es infolge der Anwendung eines über den hydrostatischen Druck nennenswert hinausgehenden Drucks, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich gesteigert wird, eine wesentlich kleinere Apparatur benötigt. Da das überschüssige Phosgen unter Druck freigesetzt werden kann, genügt ein einfacher Durchgang durch einen mit Wasser gekühlten Kondensator zur Rückgewinnung des Phosgens in flüssigem Zustand, das unmittelbar in den Kreislauf zurückgeführt werden kann. Ein weiterer wesentlicher Vorzug des Verfahrens gemäß der Erfindung besteht darin, daß auch bei Einsatz freier Amine als Ausgangsstoffe die Herstellung der Isocyanate in praktisch einstufigem Verfahren möglich ist, da das bei

hohem Druck und hoher Temperatur (ohne beständige Zwischenprodukte) gebildete Isocyanat unmittelbar nach seiner Bildung sogleich aus dem Reaktionsraum laufend entfernt wird, wodurch die Entstehung unerwünschter Folgeprodukte durch Reaktion des gebildeten Isocyanats mit den Aminen vermieden wird; bei dem Verfahren nach dem erwähnten Vorschlag mußte zu diesem Zweck, wie eingangs erläutert, zweistufig gearbeitet werden, wo bei in der ersten Stufe, der sogenannten Kaltphosgenierung, zunächst alles Amin in Carbamidsäurechlorid bzw. Aminhydrochlorid übergeführt wurde.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens; diese kennzeichnet sich durch ein Reaktionsrohr, welches an seinem oberen Ende einen Behälter zum Freisetzen von Gasen unter Druck und einen Entspannungsschieber zur Entnahme der Flüssigkeit aufweist.

Im praktischen Betrieb kann man die Behandlung mit Phosgen auf zwei verschiedene Arten, die übrigens miteinander kombiniert werden können, durchführen:

A. Man kann die Behandlung mit Phosgen bei gewöhnlichem Druck in einem Spezialgefäß in der Kälte nach bekannten Arbeitsweisen kontinuierlich durchführen und dann das Reaktionsprodukt mittels Pumpen in den unter Druck stehenden Reaktionsbehälter einspritzen.

B. Man kann, und das ist noch bedeutend vorteilhafter, mittels Pumpen oder Kompressoren das reine oder in einem Lösungsmittel gelöste Phosgen sowie das reine Amin, in freier Form oder in Form von leicht zersetzbaren Salzen, entweder in Lösung oder in Suspension in ein Reaktionsgefäß einspritzen, in welchem die Vermischung durch die Eigenbewegung der eingespritzten Produkte und/oder außerdem durch elektromagnetisch oder mittels Ultraschall wirkende Vorrichtungen sichergestellt ist. Dieses Gefäß ist unter Druck und steht mit dem eigentlichen Reaktionsgefäß in Verbindung.

Zum besseren Verständnis der Ausführung und der Merkmale der Erfindung wird nachstehend, unter Bezugnahme auf die Zeichnungen, eine zur Ausführung des erfundungsgemäßen Verfahrens geeignete Einrichtung beschrieben, und es werden anschließend einige Ausführungsbeispiele gegeben.

Fig. 1 ist ein Übersichtsschema einer Einrichtung zur Herstellung von Isocyanaten;

Fig. 2 gibt eine Einzelheit wieder.

In Fig. 1 bezeichnen die Bezugszeichen 1 und 2 Zufuhrbehälter, von denen der eine reines oder gelöstes Phosgen enthält und der andere eine Verbindung mit einer oder mehreren Aminogruppen entweder in freier Form oder in Form von leicht zersetzbaren Salzen, und zwar rein oder in Lösung oder in Suspension, enthält.

Die Behälter 1 und 2 sind durch die Rohrleitungen 3 und 4, welche mit Durchflußmessern 5 und 6 ausgerüstet sind, mit den Pumpen 7 und 8 verbunden, die dazu bestimmt sind, die fragliche Substanz in vorgesehenum Mengenverhältnis in ein Druckgefäß 9 einzuspritzen.

Elektromagnetisch oder mittels Ultraschall wirkende Rührvorrichtungen können zur Verbesserung der Bewegung in dem Druckgefäß 9 und/oder in dem Reaktionsrohr 10 angeordnet sein.

Diese Vorrichtungen können übrigens durch eine einfache, erst konvergierende und dann divergierende Mischdüse ersetzt werden, welche für sehr gute Vermischung sorgt. Eine solche Vorrichtung ist in Fig. 2 im Schnitt in großem Maßstab dargestellt.

Diese Vorrichtung weist zwei Eintrittsöffnungen *a* und *b* auf, von denen die eine zum Zuleiten der Aminlösung mittels der Pumpe 8 der Fig. 1 dient und die andere zum Zuführen der Phosgenlösung mittels der Pumpe 7 dient oder umgekehrt, wobei sich die beiden Flüssigkeiten im Hals der Mischdüse innig vermischen und dann bei *c* in das Reaktionsrohr 10 hinübertreten.

Am anderen Ende des Druckgefäßes 9 setzt das Reaktionsrohr 10 an, das beispielsweise 5 oder 6 m lang ist. Dieses druckbeständige Reaktionsrohr kann in der Praxis aus einem oder mehreren Rohren bestehen, die je nach den Erfordernissen von außen gekühlt oder geheizt werden; man kann z. B., wie das in der Figur dargestellt ist, ein senkrechtes Rohr mit Doppelmantel 11 verwenden oder eine Schlange, die sich in einem auf der gewünschten Temperatur gehaltenen Bad befindet; man kann auch ein Rohrbündel verwenden.

Im Anschluß an dieses Reaktionsrohr ist ein Behälter 12 zur Abtrennung der Gase angeordnet, der mit einem Flüssigkeitsstandanzeiger 13 ausgerüstet ist. Dieser Behälter zum Abtrennen der Gase steht mittels der Rohrleitung 14 und mittels eines Schiebers 15, der zur Entspannung der Flüssigkeit dient, mit einer Säule 16 in Verbindung, deren Aufgabe weiter unten erläutert wird. Die Rohrleitung 17, welche vom Oberteil der Säule 16 abzweigt, dient zum Absaugen des Chlorwasserstoffgases, während an dem Unterteil von 16 die Austrittsleitung 18 angegeschlossen ist, durch welche die entgasten Produkte abfließen.

Außerdem beginnt am Oberteil des Entgasungsbehälters 12 eine Rohrleitung 19, die durch einen Kühler 20 geht und in einen Sammelbehälter 21 mündet, der seinerseits durch eine Rohrleitung 22 unmittelbar mit dem Druckbehälter 9 verbunden sein kann. Ferner dient eine Rohrleitung 23, die mit einem Entspannungsventil 24 versehen ist, zum Abführen der Gase zu Absorbern, welche unter atmosphärischem Druck stehen; mit 25 ist ein Sicherheitsventil bezeichnet, das an dem Entgasungsbehälter 12 angeordnet ist.

Die Vorrichtung arbeitet in folgender Weise: Phosgen und Amin, die aus den Vorratbehältern 1 und 2 kommen, werden in entsprechender Dosierung mittels der Pumpen 7 und 8 in den Mischungsdruckbehälter 9 eingeführt. Von dort gelangen sie kontinuierlich in das oder in die Reaktionsrohre 10, welche auf einer zur Sicherung des Reaktionsablaufes ausreichenden Temperatur gehalten werden.

Diese Temperatur kann je nach den verwendeten Aminen zwischen 80 und 200°C liegen. Der Druck beträgt mindestens 3 kg/cm² und ist höchstens gleich dem in dem Behälter 12 bei dessen Temperatur herrschenden Dampfdruck. In der Praxis liegt er vorzugsweise zwischen 15 und 20 kg/cm². Dieser Druck gestattet raschen Verlauf der Reaktion in nur etwa wenigen Minuten. Die das Isocyanat enthaltene Reaktionsflüssigkeit läuft dann kontinuierlich durch den Entspannungsschieber 15 und dann, nach Entspannung auf Normaldruck oder gegebenenfalls unter Vakuum, in die Säule 16, die für Füllkörperbeschik-

kung eingerichtet oder mit einer Heizschlange ausgerüstet ist und welche auf eine Temperatur erhitzt ist, die hoch genug ist, um die Zersetzung der Zwischenprodukte und die Entgasung des Reaktionsproduktes zu gewährleisten. Der anfallende Chlorwasserstoff tritt bei 17 aus. Die in Form eines herabrieselnden Films erfolgende Entgasung ermöglicht einen vollständigen Ablauf der Reaktion. Das bei 18 abfließende Isocyanat wird unmittelbar der Destillation zugeführt.

Andererseits treten die Gase, welche sich in dem Behälter 12 befinden und das überschüssige Phosgen sowie gasförmigen Chlorwasserstoff enthalten, durch die Rohrleitung 19 aus und durchstreichen den Kondensator 20, wo unter dem herrschenden Druck das Phosgen kondensiert und sich im Sammelbehälter 21 sammelt, von wo es gegebenenfalls durch die Rohrleitung 22 in den Mischbehälter 9 zurückgeführt werden kann. Das mit dem Phosgen mitgerissene Chlorwasserstoffgas entweicht durch das Entspannungsventil 24 zu den unter atmosphärischen Druck stehenden Absorbern.

Die Verwendung von Entspannungsschiebern oder belasteten Sicherheitsventilen gestattet die Aufrechterhaltung des vorgesehenen Druckes in dem gesamten System von Behälter 12 mit den Rohrleitungen 19 und 20.

Die erfundungsgemäße Einrichtung erlaubt eine kontinuierliche Herstellung von Isocyanat mittels einer wenig umfangreichen Apparatur bei verminderter Handarbeit und ausgezeichneten Ausbeuten, welche in bezug auf das angewandte Amin 95% überschreiten können. Bei der praktischen Durchführung wird in bezug auf jede Aminogruppe eine der Theorie entsprechende Menge Phosgen oder eine höhere Menge verwendet. Der Überschuß an Phosgen entweicht dann mit den Gasen, entweder in dem Behälter 12 oder in der Säule 16. Vorteilhaft ist es, von der Tatsache des Überdruckes Gebrauch zu machen, um die Gase, bevor man sie sich entspannen läßt, beim Austritt aus 12 zu kondensieren, wie das bereits oben dargelegt wurde. Diese Kondensation gestattet in der Tat die Rückgewinnung eines großen Teiles des bei der Reaktion vorhandenen Phosgenüberschusses in flüssiger Form, in der man es, wie bereits erwähnt, z. B. in den Behälter 9 oder in das Reaktionsgefäß mit Hilfe des hydrostatischen Druckes zurückführen kann. Da die Apparatur unter Druck steht, kann diese Kondensation durch Abkühlen mit Wasser anstatt durch Verwenden von Sole erreicht werden.

Die Einführung von Phosgen oder Amin in die unter Druck stehende Apparatur kann übrigens an einer oder mehreren Stellen als nur in dem Behälter 9 erfolgen.

Die vorliegende Erfindung betrifft namentlich die Reaktion von Phosgen mit einer Verbindung oder Gemischen von Verbindungen, welche eine oder mehrere primäre Aminogruppen enthalten, zum Zwecke der Herstellung von Isocyanaten.

Nachstehend werden einige Anwendungsbeispiele für die vorliegende Erfindung gegeben.

Beispiel 1

Unter Verwendung von Flüssigkeitsmessern werden eine warme Lösung von 1 Teil Tulyylendiamin in 4 Teilen Phthalsäureäthylester und eine Lösung von 2,4 Teilen Phosgen in 2 Teilen Phthalsäureäthyl-

ester vermittels zweier Dosierpumpen kontinuierlich in den Mischbehälter 9 eingeführt. In diesem Behälter erfolgt eine exotherme Reaktion, welche man nicht zu dämpfen versucht und welche das Reaktionsgemisch auf etwa 70° C bringt; der in der ganzen Apparatur herrschende Druck beträgt 20 kg/cm². Der Druck wird auf diesem Wert durch kontinuierliches Abführen der Gase und der Flüssigkeit gehalten. Die Flüssigkeit rieselt darauf in Form eines Films in eine mit einer Heizschlange versehene Säule, die auf in Richtung von oben nach unten ansteigende Temperaturen von 130 bis auf 170° C von außen erhitzt ist; in dieser Säule unterhält man ein Vakuum von 150 mm Quecksilber.

Am Boden dieser Säule erhält man ein gefärbtes Produkt; durch Rektifikation erhält man Toluylendisocyanat, Siedepunkt _{15 mm} 125° C, in einer Ausbeute von 90%.

Beispiel 2

Es wird wie im Beispiel 1 verfahren, jedoch unter Verwendung einer Lösung von Phosgen und einer Lösung von Anilin in Phthalsäureäthylester. Die Temperatur der Behandlung mit Phosgen in der Wärme beträgt 95° C, der Druck 20 kg/cm², die Temperatur bei der Entgasung 125° C bei 600 mm Quecksilber; Ausbeute an Phenylisocyanat 90 bis 95%, Siedepunkt _{25 mm} 90° C.

Im übrigen können zahlreiche Änderungen an der beschriebenen Apparatur vorgenommen werden, ohne dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung eines in einem inerten Lösungsmittel gelösten Amins oder eines in diesem Lösungsmittel suspendierten, leicht zerstzlichen Salzes dieses Amins, mit in einem inerten Lösungsmittel gelösten Phosgen, bei erhöhtem Druck in einem Reaktionsrohr, welches auf einer von der Eintrittsöffnung der Ausgangsmaterialien bis zur Austrittsöffnung der Reaktionsprodukte ansteigenden Temperatur gehalten wird, daß durch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe unmittelbar nach ihrer Vermischung bei einem über 3 Atmosphären, vorzugsweise über 15 Atmosphären liegenden Druck in das Reaktionsrohr eingeführt werden, an dessen Ende die ganze Flüssigkeitsphase über ein Entspannungsventil zur Gewinnung der Isocyanate abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine der theoretischen

entsprechende oder eine höhere Menge Phosgen verwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosgen in einem 50% der theoretischen Menge nicht übersteigenden Überschuß verwendet.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das überschüssige Phosgen, soweit es unter dem am Ende der Reaktionszone herrschenden überatmosphärischen Druck freigesetzt wird, durch Abkühlen verflüssigt und gegebenenfalls in den Prozeß zurückgeführt wird, während der im Verfahren gebildete Chlorwasserstoff über ein Entspannungsventil entfernt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die abgezogene und entspannte Flüssigkeitsphase bei atmosphärischem oder einem niedrigeren Druck einer Entgasung unterworfen wird.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch ein Reaktionsrohr (10), welches an seinem oberen Ende einen Behälter (12) zum Freisetzen von Gasen unter Druck und einen Entspannungsschieber (15) zur Entnahme der Flüssigkeit aufweist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Kühler (20) mit Auffanggefäß (21) zur Kondensation von Phosgen, des unmittelbar mit dem Behälter (12) zum Freisetzen der Gase des unter Druck stehenden Reaktionsrohrs (10) verbunden ist.

8. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 und 7, gekennzeichnet durch Mittel zum Einspritzen von Phosgen und Amin in das unter Druck stehende Reaktionsrohr (10).

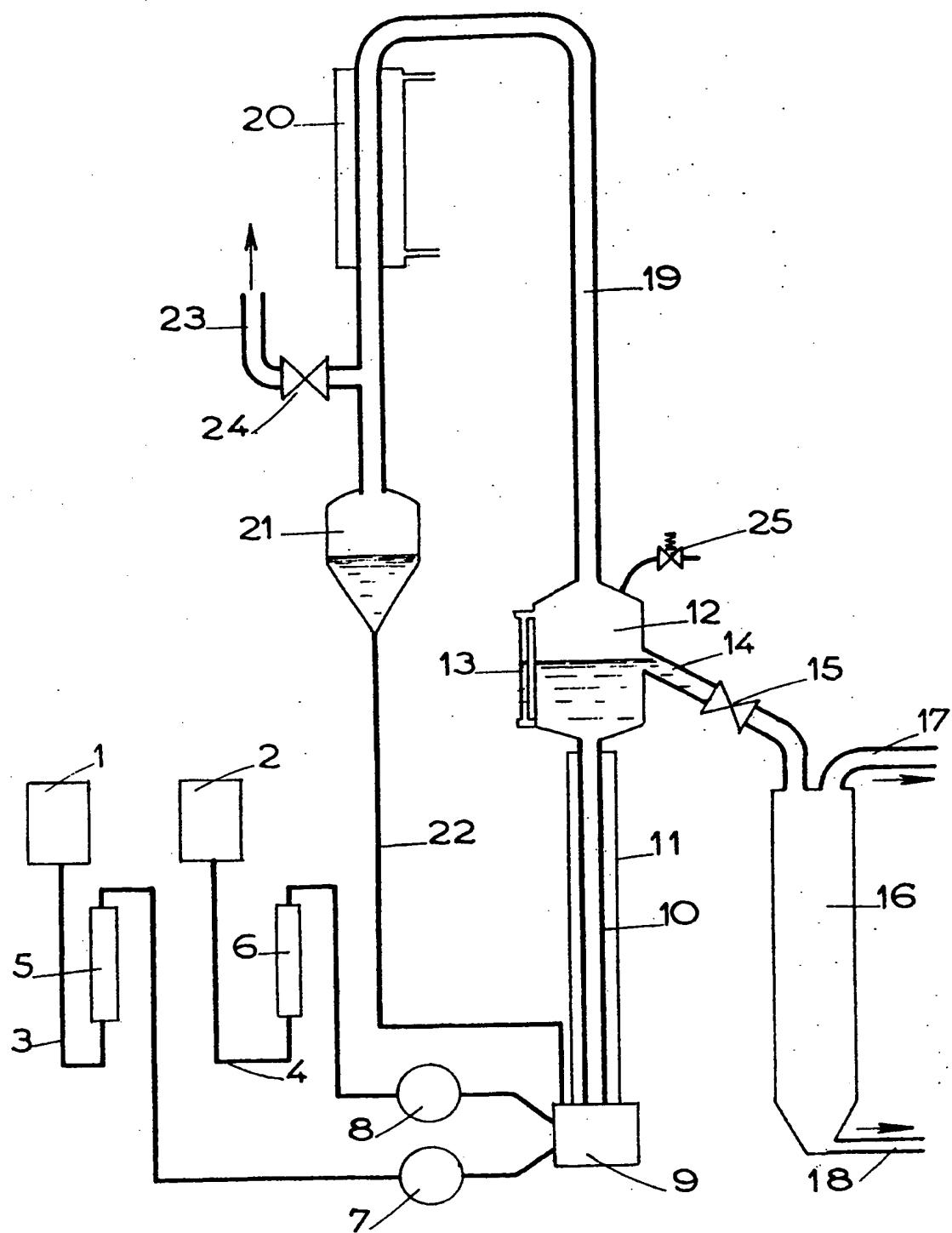
9. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, gekennzeichnet durch stopfbuchlose, magnetisch oder mit Ultraschall arbeitende Misch- oder Rührorgane zum Vermischen und Durchrühren der Reaktionsteilnehmer unter Druck.

10. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, gekennzeichnet durch eine hydrodynamisch arbeitende, zunächst konvergierende und dann divergierende Mischdüse (9, Fig. 1 und 2) zum Vermischen und Einführen der Ausgangsstoffe in das Reaktionsgefäß (10).

In Betracht gezogene ältere Patente:
Deutsches Patent Nr. 952 086.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Fig. 1



Nummer: 1175 666
Internat. Kl.: C 07 c
Deutsche Kl.: 12 o - 22
Auslegetag: 13. August 1964

Fig. 2

